



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08003445 A**(43) Date of publication of application: **09.01.96**

(51) Int. Cl. **C08L 79/08**  
**C08K 5/17**  
**G03F 7/038**  
**H01L 21/312**  
**H01L 23/29**  
**H01L 23/31**

(21) Application number: **06144623**(22) Date of filing: **27.06.94**(71) Applicant: **TORAY IND INC**(72) Inventor: **NOMURA HIDESHI**  
**GOTO TETSUYA**

(54) **WATER-SOLUBLE POLYIMIDE PRECURSOR,  
 AQUEOUS SOLUTION OF POLYIMIDE  
 PRECURSOR, AND PRODUCTION THEREOF**

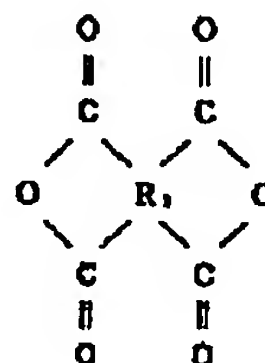
polyimide precursor, which is thermally cured in a vacuum at about 150-480 °C to give a polyimide film.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

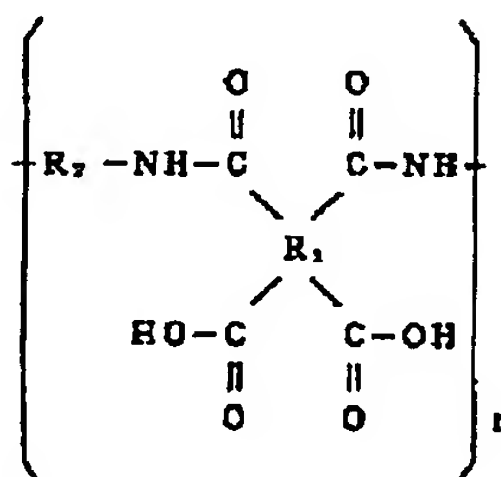
(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an aq. soln. of a polyimide precursor by subjecting a polyamic acid to addition reaction with a water-sol. org. amine in a specified molar equivalent or higher based on carboxyl groups of the polyamic acid and dissolving the resulting polyimide precursor in water.

**CONSTITUTION:** A tetracarboxylic dianhydride represented by formula I (wherein  $R_1$  is a 2-22C tetravalent org. group) is mixed and reacted with a diamine represented by the formula:  $H_2N-R_2-NH_2$  (wherein  $R_2$  is a 1-22C divalent org. group) in a polar solvent (e.g. 7-butyrolactone) to give a polyamic acid represented by formula II (wherein  $n$  is 1 or higher, esp. 6-100). The polyamic acid is mixed with an aq. soln. of a water-sol. sec. or tert. amine (e.g. dimethylaminoethanol) in a molar equivalent of 0.5 or higher based on carboxyl groups of the polyamic acid and stirred under heating, giving a homogeneous aq. soln. of a polyimide precursor. The precursor soln. contg. at least 0.5wt.% polymer is applied to a substrate plate and dried at about 50-180°C to give a



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3445

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 9 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R B			
C 0 8 K 5/17				
G 0 3 F 7/038	5 0 4			
H 0 1 L 21/312		B		
		0405-4M	H 0 1 L 23/ 30	R
		審査請求	未請求	請求項の数 7
			OL	(全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-144623

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 6 月 27 日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72) 発明者 野村 秀史

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 後藤 哲哉

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液、およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ポリアミック酸に、水溶性有機アミンを該ポリ  
アミック酸のカルボキシル基の 0. 5 倍モル当量以上付  
加した水溶性ポリイミド前駆体、および、その水溶液で  
ある。

【効果】 本発明の水溶性ポリイミド前駆体は、有機溶媒  
を用いずにウェットコーティングを行なうことができ、  
安全上好ましい。また、耐溶剤性の不良なポリイミド膜  
の多層膜を形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリアミック酸に、(b) 水溶性有機アミンを該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上付加した水溶性ポリイミド前駆体。

【請求項2】 水溶性有機アミンが、第2級アミンまたは第3級アミンである請求項1記載のポリイミド前駆体。

【請求項3】 (a) ポリアミック酸、(b) 該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上の水溶性有機アミン、および(c) 水を含むポリイミド前駆体水溶液。

【請求項4】 ポリマー濃度が0.5重量%以上である請求項3記載のポリイミド前駆体水溶液。

【請求項5】 水溶性有機アミンが、第2級アミンまたは第3級アミンである請求項3記載のポリイミド前駆体水溶液。

【請求項6】 ポリアミック酸に水溶性有機アミンを該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上付加したポリイミド前駆体を、水に溶解することを特徴とするポリイミド前駆体水溶液の製造方法。

【請求項7】 ポリアミック酸を、該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上の水溶性有機アミンを含む水溶液に溶解することを特徴とするポリイミド前駆体水溶液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規なポリイミド前駆体に関する。さらに詳しくは、半導体素子用保護膜、多層配線基板用絶縁膜などの形成に利用できる新規な水溶性ポリイミド前駆体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子産業分野において、ポリイミドがその優れた耐熱性、誘電特性のゆえに、保護膜、層間絶縁膜として使用されている。ポリイミド膜の形成は、通常、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸をN-メチル-2-ピロリドンやγ-ブチロラクトンなどの極性有機溶媒に溶解した溶液を、基板上に塗布し、加熱処理によってポリアミック酸をポリイミドに転換することにより行う。

【0003】 ポリアミック酸の溶剤として通常用いられる極性有機溶媒の引火点は、室温よりは高いが、塗膜形成のための加熱乾燥工程で、引火点以上の温度となり、排気が不十分な場合に爆発が起こるおそれがある。また、有機溶媒は健康障害を起こしたり環境に悪影響を及ぼす。

【0004】 ポリイミド膜を多層配線基板の層間絶縁膜として用いる際、基板上に形成したポリイミド膜上に、ポリアミック酸溶液を塗布し、その後加熱処理によりイミド化を行う。多層配線基板の層間絶縁膜としては、信号遅延時間を短くするために、誘電率が小さいことが望まれる。低誘電率のポリイミドとしてフッ素系ポリイミ

ドがあるが、フッ素系ポリイミドは耐溶剤性が不良で、ポリイミド膜上にポリアミック酸溶液を塗布すると、ポリイミド膜が溶解したり、クラックが発生するなどの問題が起こり、多層膜の形成が困難であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、かかる従来技術の欠点に鑑み創案されたもので、その目的とするところは、引火などの危険があり健康、環境に有害な有機溶媒を使用する必要がなく、また、耐溶剤性が不良なポリイミドの多層膜を形成することが可能な水溶性ポリイミド前駆体、その水溶液およびその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、以下の構成によって達成される。

【0007】 (1) (a) ポリアミック酸に、(b) 水溶性有機アミンを該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上付加した水溶性ポリイミド前駆体。

(2) (a) ポリアミック酸、(b) 該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上の水溶性有機アミン、および(c) 水を含むポリイミド前駆体水溶液。

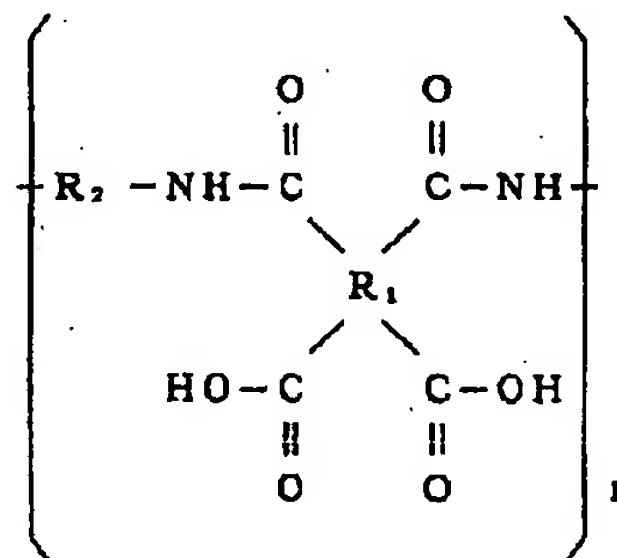
(3) ポリアミック酸に水溶性有機アミンを該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上付加したポリイミド前駆体を、水に溶解することを特徴とするポリイミド前駆体水溶液の製造方法。

(4) ポリアミック酸を、該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上の水溶性有機アミンを含む水溶液に溶解することを特徴とするポリイミド前駆体水溶液の製造方法。

【0008】 ここで言うポリアミック酸は、次の一般式(1)で表される。

## 【0009】

## 【化1】



ここでR<sub>1</sub>は炭素数2～22の4価の有機基、R<sub>2</sub>は炭素数1～22の2価の有機基、nは1以上の整数を意味する。ポリイミド膜の力学的特性は、分子量が大きいほど良好である。このため、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸の分子量も大きいことが望まれる。一方、ポリイミド前駆体膜を湿式エッチングによりパターン加工

3

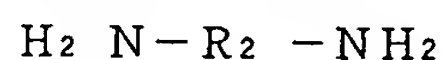
を行う場合、ポリアミック酸の分子量が大きすぎると、現像に要する時間が長くなりすぎるという問題がある。したがって、 $n$ の好ましい範囲は2~1000、より好ましくは4~400、さらに好ましくは6~100である。なお、ポリアミック酸の分子量には一般にばらつきがあるため、ここでいう $n$ の好ましい範囲とは、この範囲の中に全ポリアミック酸の50モル%以上、好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上が入っていることを意味する。

【0010】本発明の水溶性ポリイミド前駆体は、上記のポリアミック酸のカルボキシル基に水溶性有機アミンが塩結合したものである。塩結合している水溶性有機アミンの量が少なすぎると、ポリイミド前駆体は水に溶解しない。容易に水に溶解するためには、ポリアミック酸に対し、水溶性有機アミンをポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上付加する必要がある、好ましくは0.6倍モル当量以上、より好ましくは0.7倍モル当量以上、さらに好ましくは0.8倍モル当量以上付加するのが望ましい。

【0011】本発明で用いられる水溶性有機アミンは、アンモニウムの水素原子を有機基で置換した化合物で、置換された水素原子の数が1~3で、かつ、水に溶解する有機化合物のことであり、その具体例として、メチルアミン、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、2-エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールなどの第1級アミン、ジメチルアミン、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(エチルアミノ)エタノールなどの第2級アミン、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノールなどの第3級アミンが挙げられる。なお、第1級アミンが存在すると、ポリイミド前駆体のイミド化の過程で、ポリマー鎖が切断され、低分子量化する可能性が高くなるので、第2級アミンまたは第3級アミンを使用することが望ましい。また、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイドなどのアンモニウム塩の置換体とみなしうる第4級アミンを使用することもできる。本発明ではこれらに限定されずに、水溶性有機アミンが1種または2種以上用いられる。

【0012】ポリアミック酸は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得ることができる。

【0013】テトラカルボン酸二無水物は、一般式

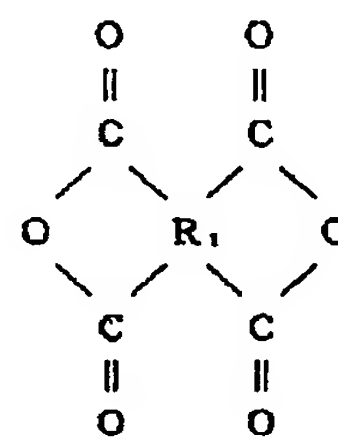


(式中の $R_2$ は、前記の炭素数1~22の2価の有機基を表す。)で示される。本発明ではジアミンとして、たとえば、脂肪族系または脂環式系のものを用いることができ、その具体的な例として、エチレンジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジ

4

\* (2)

【化2】



(式中の $R_1$ は、前記の炭素数2~22の4価の有機基を表す。)で示される。本発明では、テトラカルボン酸二無水物として、たとえば、脂肪族系または脂環式系のものを用いることができ、その具体的な例として、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ビスシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオンなどが挙げられる。また、芳香族系のものを用いると、耐熱性の良好なポリイミドに変換しうるポリイミド前駆体組成物を得ることができ、その具体的な例として、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3'',4,4''-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。また、フッ素系のものを用いると、誘電率が小さく、短波長領域での透明性が良好なポリイミドに変換しうるポリイミド前駆体組成物を得ることができ、その具体的な例として、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物などが挙げられる。なお、本発明は、これらに限定されずにテトラカルボン酸二無水物が1種または2種以上用いられる。

【0014】ジアミンは、一般式 (3)

(3)

シクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルなどが挙げられる。また、芳香族系のものを用いると、耐熱性の良好なポリイミドに変換しうるポリイミド前駆体組成物を得ることができ、その具体的な例として、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテ



5

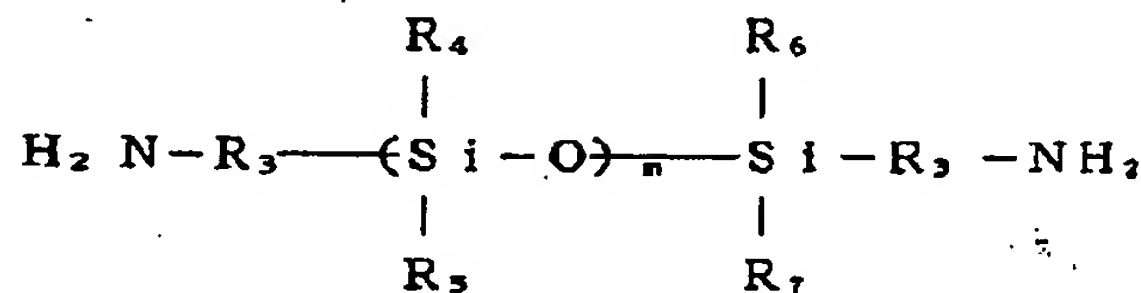
ル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルサルファイド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 4'-ジアミノトルエン、2, 5'-ジアミノトルエン、2, 6'-ジアミノトルエン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、o-トリジン、4, 4''-ジアミノターフェニル、1, 5'-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-

6

\*アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホンなどが挙げられる。また、フッ素系のものを用いると、誘電率が小さく、短波長領域での透明性が良好なポリイミドに変換しうるポリイミド前駆体組成物を得ることができ、その具体的な例として、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0015】また、一般式(4)

【化3】



(式中のR<sub>3</sub>は炭素数1~10の2価の有機基、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、およびR<sub>7</sub>は炭素数1~10の1価の有機基でこれらは同一であっても異なってもよく、mは1~10の整数を意味する。)で示されるシロキサンジアミンを用いると、無機基板との接着性を良好にすることができる。シロキサンジアミンは、通常、全ジアミン中の1~20モル%量用いる。シロキサンジアミンの量が少なすぎれば接着性向上効果が発揮されず、多すぎれば耐熱性が低下する。シロキサンジアミンの具体例としては、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサンなどが挙げられる。本発明は、これらに限定されずにジアミンが1種または2種以上用いられる。

【0016】ポリアミック酸の合成は、極性有機溶媒中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物を混合して反応させることにより行うのが一般的である。この時、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比により得られるポリアミック酸の重合度を調節することができる。こうして得られたポリアミック酸溶液から、再沈殿、真空乾燥などの手法を用い、溶媒を除去することによって、ポリアミック酸を得ることができる。

【0017】このほか、テトラカルボン酸ジクロライドとジアミンを極性有機溶媒中で反応させて、その後、塩酸と溶媒を除去することによってポリアミック酸を得るなど、ポリアミック酸を得るには種々の方法がある。しかし、本発明はその合成法によらずにポリアミック酸に対して適用が可能である。

【0018】本発明の水溶性ポリイミド前駆体の製造法のひとつに次のような方法がある。ポリアミック酸の極性有機溶媒溶液に、水溶性有機アミンを添加し、ポリアミック酸のカルボキシル基にその0.5倍モル当量以上の水溶性有機アミンを塩結合させる。そして、有機溶媒を除去して水溶性ポリイミド前駆体を得る。これを水に

溶解するとポリイミド前駆体水溶液が得られる。

【0019】また、ポリアミック酸を、該ポリアミック酸のカルボキシル基の0.5倍モル当量以上の水溶性有機アミンを含有する水溶液に溶解して、ポリイミド前駆体水溶液を得る方法もある。なお、この場合、ポリアミック酸と水溶性有機アミンを同時に水と混合し、ポリイミド前駆体水溶液を得てもよいし、水中にポリアミック酸を分散し、その後、水溶性有機アミンを加えて、ポリイミド前駆体水溶液を得てもよい。

【0020】本発明のポリイミド前駆体水溶液には、塗布性、被膜の乾燥性の改良のために、有機溶媒を水の50重量%以下の範囲で含有することができる。好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下である。有機溶媒の量が大きすぎると、水溶液としての利点(非爆発性など)が失われる。本発明でポリイミド前駆体水溶液用に含有されることができ有機溶媒は、水溶性であることが望ましく、その具体的な例としてエタノール、ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのカルビトール類、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、γ-ブチロラクトン、β-プロピルラクトンなどのラクトン類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類などが挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、有機溶媒が1種または2種以上用いることができる。

【0021】同様な目的で、本発明のポリイミド前駆体水溶液に、界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の添加量は通常、ポリアミック酸の0.001~5重量%、好ましくは0.01~0.5重量%である。添加量が少なすぎると塗布性、被膜の乾燥性の改良の効果

がなく、多すぎると逆に塗布性が不良となる。界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどの陰イオン界面活性剤、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの陽イオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミンオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン界面活性剤などが挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、界面活性剤が1種または2種以上用いることができる。

【0022】また、本発明のポリイミド前駆体水溶液に、ポリイミド膜の硬度を向上させるために、無機微粒子のコロイド状物を添加してもよい。無機微粒子のコロイド状物の具体的な例としては、シリカゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾルなどが挙げられるが、特にこれらに限定されない。無機微粒子のコロイド状物を添加する場合その添加量は、ポリアミック酸の1～50重量%が好ましく、2～30重量%がさらに好ましい。添加量が大きすぎれば、ポリイミド膜が脆くなり、添加量が小さすぎれば、ポリイミド膜の硬度を向上させる効果が発揮されない。

【0023】本発明のポリイミド前駆体水溶液において、ポリマー濃度が0.5重量%以上であることが望ましく、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2重量%以上である。ポリマー濃度が小さすぎると、水溶液の塗布により、高品質の膜を得ることが困難となる。

【0024】本発明のポリイミド前駆体水溶液（無機微粒子のコロイド状物など水に溶解しない添加物を含む懸濁液もこの範疇に入る）を基板上に塗布する方法としては、スピンコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクリーン印刷法などで基板に塗布する方法、基板を水溶液中に浸漬する方法、水溶液を基板に噴霧するなどの種々の方法を用いることができる。基板としては、シリコンやガリウム砒素などの半導体、アルミナ、ガラスなどの無機絶縁体、アルミニウム、銅などの金属、ポリエステルフィルムなどの有機絶縁体などを選ぶことができる。なお、半導体や、無機絶縁体、金属からなる基板上に水溶液を塗布する場合、シランカップリング剤、アルミニウムキレート剤、チタニウムキレート剤などの接着助剤で基板表面を処理しておくと、ポリイミドと基板の接着力を向上させることができる。

【0025】ポリイミド前駆体水溶液を基板上に塗布した後、風乾、加熱乾燥、真空乾燥などにより、ポリイミド前駆体膜が形成される。加熱乾燥の場合、オーブン、ホットプレートなどを使用し、50～180℃の範囲で1分～3時間行うのが好ましい。なお、このようにして得られたポリイミド前駆体膜に、通常の湿式エッチング

によりパターンを形成することができる。まず、ポリイミド前駆体膜上にポジ型フォトレジストを塗布し、フォトレジスト被膜を形成する。続いて該フォトレジスト被膜上にマスクを置き、露光装置を用いて紫外線を照射する。露光後、ポジ型フォトレジスト用アルカリ現像液により、フォトレジスト被膜とポリイミド前駆体膜のエッチングを同時に行う。エッチング後、不要となったフォトレジスト被膜を剥離する。

【0026】ポリイミド前駆体膜は、その後、加熱処理することによって、ポリイミド膜に変換される。加熱処理は通常、空气中、窒素雰囲気中、あるいは、真空中などで、150～450℃の温度のもとで、0.5～5時間、連続的または段階的に行われる。

【0027】本発明の水溶性ポリイミド前駆体、ポリイミド前駆体水溶液から得られるポリイミド被膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などとして用いられる。

【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】実施例1

温度計および乾燥窒素導入口と攪拌装置を付した3000mlの4つ口フラスコに、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物294.2g（1モル当量）、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン94.2g（0.475モル当量）、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン117.9g（0.475モル当量）、ビス-3-（アミノプロピル）テトラメチルシロキサン12.4g（0.05モル当量）、およびγ-ブチロラクトン1556.1gを投入し、乾燥窒素流入下、60℃で4時間攪拌してポリアミック酸のγ-ブチロラクトン溶液（ポリマー濃度25重量%）を得た。

【0030】γ-ブチロラクトン500gに2-ジメチルアミノエタノール3.4g（0.038モル当量）を添加した液に、液を攪拌しながら、ポリマー濃度10重量%に希釈したポリアミック酸のγ-ブチロラクトン溶液100g（ポリアミック酸0.019モル当量含有）を滴下し、白色の沈殿物を得た。濾過により沈殿物を分離し、トルエンで洗浄後、真空乾燥を行い、水溶性ポリイミド前駆体の粉末を得た。

【0031】水溶性ポリイミド前駆体の粉末4gと水46gを混合し、60℃で攪拌して均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。この水溶液をシリコンウェファ上にスピンコートし、50℃で10分間、90℃で20分間、オーブンを用いて空气中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、150℃30分間、250℃30分間、350℃30分間のステップで加熱処理し、厚み2μmのポリイミド膜を得た。

【0032】実施例2

実施例1で得られたポリアミック酸のγ-ブチロラクト

ン溶液（ポリマー濃度25重量%）を5重量%にγ-ブチロラクトンで希釈した液400gを、トルエン400gにトルエンを攪拌しながら滴下し、白色の沈殿物を得た。濾過により沈殿物を分離し、真空乾燥を行い、ポリアミック酸の粉末を得た。

【0033】ポリアミック酸の粉末5g（0.0096モル当量）と、水50g、ジメチルアミノエタノール1.37g（0.0154モル当量）を混合し、60℃で攪拌して均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。この水溶液をガラス上にスピンコートし、60℃で10分間、100℃で10分間、オーブンを用いて空気中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、150℃20分間、300℃30分間のステップで加熱処理し、厚み3μmのポリイミド膜を得た。

#### 【0034】比較例1

実施例2で得られたポリアミック酸の粉末5g（0.0096モル当量）と、水50g、ジメチルアミノエタノール0.69g（0.0077モル当量）を混合し、60℃で攪拌した。粉末は、膨潤はしたが液には溶解せず、均質な水溶液は得られなかった。

#### 【0035】実施例3

水50gに2-（メチルアミノ）エタノール2.88g（0.0384モル当量）を混合した。これに、実施例2で得られたポリアミック酸の粉末5g（0.0096モル当量）を添加し、50℃で攪拌して均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。この水溶液をガラス上にスピンコートし、60℃で10分間、100℃で10分間、オーブンを用いて空気中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、150℃20分間、300℃30分間のステップで加熱処理し、厚み3μmのポリイミド膜を得た。

#### 【0036】実施例4

温度計および乾燥窒素導入口と攪拌装置を付した3000mlの4つ口フラスコに、ピロメリット酸二無水物109.1g（0.5モル当量）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物161.1g（0.5モル当量）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル190.2g（0.95モル当量）、ビス-3-（アミノプロピル）テトラメチルシロキサン12.4g（0.05モル当量）、およびN-メチル-2-ピロリドン1891.2gを投入し、乾燥窒素流入下、50℃で5時間攪拌してポリアミック酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液（ポリマー濃度20重量%）を得た。

【0037】この溶液をポリマー濃度10重量%にN-メチル-2-ピロリドンで希釈した液100g（ポリアミック酸0.021モル当量含有）に2-ジエチルアミノエタノール9.84g（0.084モル当量）を添加した。この液を、トルエン1000gにトルエンを攪拌しながら滴下し、白色の沈殿物を得た。濾過により沈殿物を分離し、真空乾燥を行い、水溶性ポリイミド前駆体

の粉末を得た。

【0038】水溶性ポリイミド前駆体の粉末4gと水36gを混合し、70℃で攪拌して均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。これにエチレングリコール4gを添加し、この水溶液をシリコンウェファ上にスピンコートして、70℃で2分間、100℃で2分間、ホットプレートを用いて空気中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、150℃30分間、250℃30分間、350℃30分間のステップでオーブンを用いて加熱処理し、厚み2μmのポリイミド膜を得た。

#### 【0039】実施例5

実施例4で得られたポリアミック酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液（ポリマー濃度20重量%）を5重量%にN-メチル-2-ピロリドンで希釈した液400gを、トルエン4000gにトルエンを攪拌しながら滴下し、白色の沈殿物を得た。濾過により沈殿物を分離し、真空乾燥を行い、ポリアミック酸の粉末を得た。

【0040】ポリアミック酸の粉末5g（0.0106モル当量）と、水50g、ジエチルアミノエタノール3.73g（0.0318モル当量）を混合し、60℃で攪拌して均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。これにエチレングリコール10gを添加し、この水溶液をシリコンウェファ上にスピンコートして、70℃で2分間、100℃で2分間、ホットプレートを用いて空気中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、200℃30分間、300℃30分間、400℃30分間のステップでオーブンを用いて加熱処理し、厚み1μmのポリイミド膜を得た。

#### 【0041】実施例6

実施例5でジエチルアミノエタノール3.73gの代わりにジメチルアミノエタノール2.83g（0.0318モル当量）を用いる以外は同様にして、均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。これを用いて、実施例5と同様な手順により、厚み1μmのポリイミド膜を得た。

#### 【0042】実施例7

温度計および乾燥窒素導入口と攪拌装置を付した3000mlの4つ口フラスコに、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-（テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオン300.3g（1モル当量）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル180.2g（0.9モル当量）、ビス-3-（アミノプロピル）テトラメチルシロキサン24.9g（0.1モル当量）、およびN-メチル-2-ピロリドン1516.2gを投入し、乾燥窒素流入下、60℃で4時間攪拌してポリアミック酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液（ポリマー濃度25重量%）を得た。

【0043】この溶液をポリマー濃度10重量%にN-メチル-2-ピロリドンで希釈した液100g（ポリア



11

ミック酸 0.020 モル当量含有) に 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール 5.35 g (0.060 モル当量) を添加した。この液を、トルエン 1000 g にトルエンを攪拌しながら滴下し、白色の沈殿物を得た。濾過により沈殿物を分離し、真空乾燥を行い、水溶性ポリイミド前駆体の粉末を得た。

【0044】水溶性ポリイミド前駆体の粉末 4 g と水 40 g を混合し、60℃で攪拌して均質なポリイミド前駆体水溶液を得た。この水溶液をガラス上にスピンコートして、50℃で2分間、80℃で2分間、ホットプレートを用いて空气中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、130℃30分間、200℃30分間、270℃30分間のステップでオープンを用いて加熱処理し、厚み 3 μm のポリイミド膜を得た。

【0045】このポリイミド膜上に、ポリイミド前駆体水溶液をスピンコートして、同様の加熱処理により、合計膜厚 6 μm のポリイミド 2 層膜を得た。

【0046】比較例 2

実施例 7 で得られたポリアミック酸の N-メチル-2-

12

ピロリドン溶液 (ポリマー濃度 25 重量%) を N-メチル-2-ピロリドンでポリマー濃度 10 重量% に希釈した。この溶液をガラス上にスピンコートして、50℃で2分間、80℃で2分間、ホットプレートを用いて空气中で加熱乾燥してポリイミド前駆体膜を得た。その後、窒素雰囲気下で、130℃30分間、200℃30分間、270℃30分間のステップでオープンを用いて加熱処理し、厚み 3 μm のポリイミド膜を得た。

【0047】このポリイミド膜上に、ポリアミック酸の N-メチル-2-ピロリドン溶液 (ポリマー濃度 10 重量%) をスピンコートしたところ、下地のポリイミド膜が部分的に溶解し、クラックが生じた。

【0048】

【発明の効果】本発明は上述のごとく構成したので、引火などの危険があり健康、環境に有害な有機溶媒を使用することなしに、通常のウェットコーティングにより、ポリイミド膜を形成することができる利点がある。また、この発明によれば、耐溶剤性の不良なポリイミド膜上にウェットコーティングによりポリイミド膜を形成することができるという顕著な効果を奏するものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 01 L 23/29

23/31

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所